

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Shozo NAGAI, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **June 12, 2001**

For: **A NI-BASE BRAZING ALLOY**



CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

June 12, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-347364, filed November 15, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
MCLELAND & NAUGHTON, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Donald W. Hanson".

Donald W. Hanson
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No.: 010743
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
DWH/ll

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

IC986 U.S. PTO
09/878333
06/12/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-347364

出 願 人

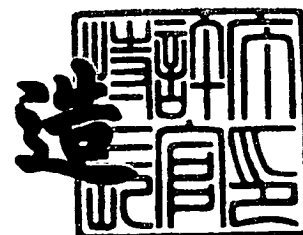
Applicant(s):

福田金属箔粉工業株式会社

2001年 5月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0000374

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B23K 35/30

【發明者】

【住所又は居所】 京都府京都市山科区大宅沢町188番地

【氏名】 永井 省三

【發明者】

【住所又は居所】 京都府八幡市川口浜19-6

【氏名】 田中 完一

【發明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区岩倉忠在地町6-12

【氏名】 日高 謙介

【特許出願人】

【識別番号】 000239426

【住所又は居所】 京都府京都市下京区松原通室町西入中野之町176

番地

【氏名又は名称】 福田金属箔粉工業株式会社

【代表者】 福田 健

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004352

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 N i 基耐熱ろう材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量%で C r を 2 5 ～ 3 5 %、P を 4 ～ 8 %、S i を 3 ～ 6 %で P + S i の合計が 9 ～ 1 1 . 5 %、A l、C a、Y、ミッシュメタルの 1 種以上を 0 . 0 1 ～ 0 . 1 0 % 含み、残部は N i 及び不可避不純物よりなる N i 基耐熱ろう材。

【請求項 2】 更に強度を向上させる成分として、重量%で F e を 2 0 % 以下、C o を 2 0 % 以下、M o を 1 0 % 以下、V を 5 % 以下で、その合計が 2 0 % 以下含有する請求項 1 に記載された N i 基耐熱ろう材。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属同志、特に表面に強固な酸化皮膜を形成するステンレス鋼などをろう付する際に使用する、ぬれ性、耐食性に優れ、高強度の N i 基耐熱ろう材に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、J I S 規格 (J I S Z 3 2 6 5) や A W S 規格 (A N S I / A W S A 5 , 8) に規定された N i 基耐熱ろう材は、主にステンレス鋼などのろう付に使用されており、熱交換器やガスタービンなどを作製するときのろう付に広く使われてきた。

しかし、近年特に硫酸等の腐食環境下での耐食性が要求され、しかもできるだけ低い温度で効率良くろう付でき、かつ、高いろう付強度が得られるろう材が要求される中で、従来の N i 基耐熱ろう材は次のような問題が生じてきた。

【 0 0 0 3 】

J I S 及び A W S 規格に規定された N i ろうの中で、N i - C r - S i 組成の B N i - 5 は耐食性は良好であるが、液相線温度が約 1 1 5 0 ℃ と高いため、ろう付温度は 1 2 0 0 ℃ の高温を必要とすることから、ろう付しようとするステン

レス鋼の特性を劣化させる難点がある。

Ni-Cr-Fe-Si-B組成のBNi-1, 1A, 2及びNi-Si-B組成のBNi-3, 4はNiろうの中では高いろう付強度が得られるが、ろう付時にBの拡散によりステンレス鋼母材の耐食性を劣化させる難点がある。

【0004】

Ni-(Cr)-P組成のBNi-6, 7は融点が低く、1000℃程度の低い温度でろう付でき、ぬれ性は良好であるが、合金自体が脆く、強度が低い難点がある。また、既に本発明者らが特開平9-225679号で提示したNi基耐熱ろう材の範囲の中で、ろう付時にスラグが発生したり、強度が低い場合が一部見られた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、金属同志、特に表面に強固な酸化皮膜を形成するステンレス鋼などをろう付する際に、できるだけ低い温度（ステンレス鋼が劣化しない1100℃程度）でろう付でき、ろう付時にスラグ発生がなく、ぬれ性が良好で、硫酸等に対する耐食性に優れ、高い強度の得られるNi基耐熱ろう材を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するため、特開平9-225679号で示したNi-Cr-P-Si組成のNiろうの成分について、新たに各成分の有効な範囲を見直し、さらに特性を改善する有効な添加元素を見い出すことで改良を加え、より特性良好なろう材組成を構築することにより課題を解決できると考え、検討を進めてきた。

【0007】

その結果、Ni-Cr-P-Si組成のろう材において、合金の融点や耐食性をそこなうことなく、より強度を向上させるため、Cr量を増加させると同時に、やや亜共晶組織の合金になるようなCr、P、Siの添加量及びP+Si合計の添加量の範囲を見い出し、これにAl、Ca、Y、ミッシュメタルを微量添加

することにより、ろう付後のスラグ発生を抑制し、ぬれ性がより良好となることを見出した。また、これに加えてFe、Co、Mo、Vを融点やぬれ性、耐食性に悪影響をおよぼさない範囲で添加することにより、さらに合金の強度ひいてはろう付強度が向上することを見出した。

【0008】

即ち、本発明は重量%でCrを25～35%、Pを4～8%、Siを3～6%で、P+Siの合計が9～11.5%、Al、Ca、Y、ミッシュメタルの1種以上を0.01～0.10%含み、必要に応じてFeを20%以下、Coを20%以下、Moを10%以下、Vを5%以下で、その合計が20%以下含み、残部はNiおよび不可避不純物よりなる、Ni基耐熱ろう材である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において、各成分範囲を前記のごとく限定した理由を以下に述べる。

以下の%表示は重量%を示すものである。

本発明のNi基耐熱ろう材は、Ni-Cr-P-Siが基本成分であり、まずろう材合金の各特性との関係において、これら基本成分を限定することが重要である。

【0010】

CrはNi中に固溶してNi-Cr固溶体となり、合金の耐酸化性、耐熱性、耐食性、また強度も向上させるため、できるだけ多く含ませる方が好ましいが、融点やぬれ性への影響をふまえた上で上・下限を限定した。即ち、Crが25%未満では硫酸等に対する耐食性及び強度向上の効果が少なく、35%を超えると融点が上昇し、ステンレス鋼とのぬれ性が劣化する。以上の理由から、Crは25～35%と限定した。

【0011】

PとSiは、Ni-Cr固溶体との共晶反応により合金の融点におよぼす影響が大きく、ろう付性や耐食性、強度にも影響する成分である。また、本発明のろう材合金は亜共晶組成に合金を設計することにより、強度が向上することを見出したもので、その場合特にPとSiの合計の添加量を限定することが、合金の

融点及び強度決定に重要な作用をおよぼす。即ち、P + Si の合計が 9 % 未満では亜共晶傾向が強くなり、液相線温度が上昇し、目的の温度でろう付できなくなる。P + Si の合計が 11.5 % を超えると過共晶合金となり、脆くなって強度が低下する。

【 0 0 1 2 】

P と Si の個々の添加量は、Cr を含めた各々のバランスの中で各特性間の作用、反作用により限定される。即ち、P が 4 % 未満の場合及び Si が 6 % を超えた場合、合金の融点が上昇する。

また、Si が 3 % 未満の場合及び P が 8 % を超えた場合、耐食性が劣化し、強度が低下する。以上の理由から、P は 4 ~ 8 %、Si は 3 ~ 6 % で、P + Si の合計が 9 ~ 11.5 % と限定した。

【 0 0 1 3 】

本発明の Ni - Cr - P - Si 組成のろう材合金において、Al、Ca、Y、ミッシュメタルの 1 種あるいは複合して添加すると、合金の酸素量が低下し、ひいては、ろう付後のスラグ発生を抑制し、ステンレス鋼とのぬれ性を向上させる作用があるが、添加量が 0.01 % 未満の場合は上記作用を発現せず、0.10 % を超えると、ぬれ性や強度に有害な化合物を生成する。以上の理由から、Al、Ca、Y、ミッシュメタルの 1 種以上を 0.01 ~ 0.10 % と限定した。

【 0 0 1 4 】

上記の Ni 基ろう材合金組成でも良好な特性を有するが、これに Fe、Co、Mo、V を添加することにより、さらに合金の強度を向上させる作用がある。このため、必要に応じてこれらの元素を添加することができる。ただし、これらの元素を過剰に添加すると、合金の融点が上昇し、目的の温度 (1100℃ 程度) でろう付できなくなると共に、強度向上の効果がなくなり、耐食性の劣化を来してくる。各元素の有効な添加の上限を検討した結果、Fe 及び Co が 20 %、Mo が 10 %、V が 5 % で、これらを 2 種以上添加する場合の合計が 20 % であることを確認した。

【 0 0 1 5 】

以上の理由から、Fe を 20 % 以下、Co を 20 % 以下、Mo を 10 % 以下、

Vを5%以下で、その合計を20%以下と限定した。

本発明のNi基耐熱ろう材は、通常のアトマイズ法で製造される粉末のほか、箔や棒などの形態でも使用することができ、有用である。

【0016】

【実施例・比較例】

以下、本発明の代表的な実施例と比較例を示す。

本発明の実施例及び比較例の合金組成、融点、1100℃ろう付試験、抗折力試験、5%硫酸中での腐食試験の結果を表1及び表2に示す。

なお、各特性の試験方法は以下の通りである。

【0017】

(1) 融点（液相線、固相線）測定

実施例及び比較例の合金を電気炉内、アルゴンガス雰囲気中で溶解し、熱分析法により融点を測定した。即ち、溶湯中央部に装入した熱電対に連結する記録計に熱分析曲線を描かせ、その冷却曲線から液相線及び固相線の各温度を読み取った。

【0018】

(2) ろう付試験

実施例及び比較例の合金を電気炉内、アルゴンガス雰囲気中で溶解し、その溶湯を黒鉛型に鑄造して5mmφの棒状鑄造片を得、それを約5mmの高さに切断し、ろう材試料とした。次に図1(a)に示すようにSUS304ステンレス鋼母材上にろう材試料を載せて1100℃で30分間、 10^{-3} torrの真空中でろう付熱処理（以下、ろう付という）を行った。ろう付後、図1(b)に示すようにろう材が溶けて拡がった面積Sを計測し、その面積Sをろう付前試料の断面積 S_0 で割った数値、即ち、ろう拡がり係数 $W (= S / S_0)$ を求め、ろう材合金のSUS304ステンレス鋼母材に対するぬれ性の指標とした。

また、ろう付試験後の外観から、スラグ発生の有無を観察した。

【0019】

(3) 抗折力試験

実施例及び比較例の合金を電気炉内、アルゴンガス雰囲気中で溶解し、その溶

湯を内径 5 mm ϕ の石英管内に吸い上げ、凝固させ、それを約 3 5 mm の長さに切断し、試験片とした。

次に、抗折力試験治具(三点支持、支点間距離: 2 5 . 4 mm)に試験片を設置し、万能試験機により荷重をかけ、破断した時の荷重から抗折力値(kgf/mm²)を算出し、ろう材合金の強度の指標とした。

【 0 0 2 0 】

(4) 5 % 硫酸中での腐食試験

実施例及び比較例の合金を電気炉内、アルゴンガス雰囲気中で溶解し、その溶湯をシエル鑄型内に鑄造して 1 0 mm 角の 4 角柱状鑄造片を得、それを 1 0 × 1 0 × 2 0 mm に切断後、表面を研削、# 2 4 0 ペーパーで研磨し、試験片とした。次に 3 0 0 c c ビーカー内に 5 % 硫酸水溶液を用意し、その中に試験片を入れ、全浸漬法で腐食試験を行った。なお、試験温度は 6 0 ℃、試験時間は 2 4 時間とした。試験前後の重量及び表面積から腐食減量 (mg/m² · s) を算出し、ろう材合金の硫酸中での耐食性の指標とした。

【 0 0 2 1 】

【表1】

合金 No.	合金組成（重量％）										融点（℃）		1100℃ろう付 加工率数 W スチール発生	抗折力 （kgf/mm ² ）	5%弾性中腐食 減量（mg/m ² ・g）
	Ni	Cr	P	Si	Al	Ca	Y	M-M*	その他	固相線	液相線				
(1)	残	25.0	6.0	4.0	0.01	—	—	—	—	98.0	105.5	50	なし	8.4	0.008
(2)	残	29.0	6.2	3.8	—	0.01	—	—	—	98.5	104.0	50	なし	9.4	0.001
(3)	残	29.7	6.1	4.1	0.04	—	—	0.01	—	98.0	102.5	50	なし	9.0	0.000
(4)	残	30.1	6.0	4.0	—	0.03	0.03	—	—	98.0	103.0	50	なし	9.1	0.000
(5)	残	35.0	5.8	4.2	—	—	0.01	—	—	98.0	103.5	50	なし	8.6	0.001
(6)	残	31.5	6.4	4.0	—	—	—	0.01	—	98.0	101.0	50	なし	9.1	0.001
(7)	残	27.9	5.6	3.9	0.02	—	—	0.06	—	98.0	106.0	50	なし	8.4	0.000
(8)	残	27.0	4.0	6.0	0.10	—	—	—	—	98.0	105.0	40	なし	8.9	0.003
(9)	残	30.0	8.0	3.0	0.05	0.01	0.01	0.03	—	98.0	101.0	40	なし	8.0	0.002
(10)	残	29.0	6.8	4.7	0.01	0.05	—	—	—	98.0	99.0	50	なし	9.0	0.001
(11)	残	28.5	5.0	4.0	0.02	—	0.02	—	—	98.0	107.0	40	なし	9.5	0.005
(12)	残	29.0	6.0	4.0	0.02	—	—	—	Mb:5.0	98.0	100.0	50	なし	12.4	0.000
(13)	残	28.5	6.0	4.2	0.02	0.03	—	—	Mb:10.0	98.5	109.0	40	なし	10.1	0.002
(14)	残	30.0	6.0	4.0	0.03	—	—	—	Mb:2.0	98.0	101.0	50	なし	12.0	0.000
(15)	残	30.0	6.0	4.0	0.02	0.01	—	0.01	V:5.0,Fe:5.0	101.0	104.5	40	なし	11.8	0.002
(16)	残	28.8	5.6	3.6	—	0.03	0.02	—	Fe:10.0	100.0	107.0	40	なし	12.3	0.005
(17)	残	29.0	6.0	4.0	0.03	—	—	—	Fe:20.0	103.0	107.5	40	なし	10.2	0.008
(18)	残	29.4	5.9	3.8	—	0.03	—	—	Fe:5.0	99.0	104.5	50	なし	11.6	0.002
(19)	残	28.8	6.0	4.0	0.05	—	—	—	Mb:5.0,Fe:15.0	100.0	108.0	40	なし	12.0	0.005
(20)	残	29.0	5.9	4.2	—	0.05	—	—	Co:10.0	101.0	107.5	40	なし	10.5	0.003
(21)	残	29.2	6.0	4.2	—	0.05	—	—	Co:20.0	102.0	109.0	40	なし	10.0	0.003

実 施 例 合 金

※ ミッシュメタル

実施例合金

【0022】

【表 2】

合金 No.	合金組成 (重量%)										融点 (°C)		1100°C ころう付		抗折力 (kgf/mm ²)	5%硫酸中腐食 減量 (mg/m ² ・s)
	Ni	Cr	P	Si	Al	Ca	Y	M・M*	その他		固相線	液相線	拉伸係数 W	スラ発生		
(a)	残	24.6	8.3	2.8	—	—	—	—	—	—	970	1030	50	あり	55	
(b)	残	29.0	7.0	4.7	—	—	—	—	—	—	985	995	50	あり	43	
(c)	残	28.5	6.0	4.0	0.13	—	—	—	—	—	980	1020	5	なし	60	
(d)	残	37.0	3.8	6.2	—	—	—	—	—	—	980	1090	15	あり	57	
(e)	残	29.0	5.0	3.8	—	—	—	—	—	—	980	1130	—	—	68	
(f)	残	29.0	5.5	4.0	—	—	—	—	Fe:22.0	—	1040	1130	—	—	85	
(g)	残	29.0	6.0	4.2	—	—	—	—	Nb:15.0	—	990	1180	—	—	65	
(h)	残	29.0	5.8	4.0	—	—	—	—	V:0. Fe:15.0	—	1030	1100	—	—	87	
(i)	残	29.0	6.2	3.8	—	—	—	—	Co:22.0	—	1020	1110	—	—	85	
BNI-2	残	7.0	—	4.5	—	—	—	—	B:3.0, Fe:3.0	—	970	1010	10	なし	90	2.290
BNI-5	残	19.0	—	10.2	—	—	—	—	—	—	1080	1140	10 ^{注1)}	なし	90	0.009
BNI-7	残	13.0	10.0	—	—	—	—	—	—	—	885	930	50 ^{注2)}	なし	40	0.122

注1) 1200°C ころう付. 注2) 1000°C ころう付

※ ミッシュメタル

【0023】

表1に示すように、本発明の実施例合金は、いずれも液相線温度は1100°C

以下であり、1100℃でのろう付試験において、いずれもスラグの発生はみられず、ろう拡がり係数は40以上と大きく、SUS304ステンレス鋼に対するぬれ性が良好であることがわかる。

【0024】

また、抗折力試験の結果、いずれも抗折力は80kgf/mm²以上の値が得られ、特に合金No.(12)～(21)では、100kgf/mm²以上の値を示し、これらの値は表2の比較例合金の中のBNi-2及びBNi-5と同等かそれ以上で、BNi-7の2～3倍の値を示しており、本発明の実施例合金は強度が良好であることがわかる。

【0025】

さらに、5%硫酸中での腐食試験の結果、腐食減量は0.000～0.008mg/m²・sとごくわずかで、従来耐食性が良好とされているBNi-5より少ない腐食減量を示しており、本発明の実施例合金は、硫酸に対する耐食性が良好であることがわかる。

【0026】

一方、表2に示す比較例合金において、No.(a)～(i)は本発明合金の範囲から外れた組成である。No.(a),(b),(d)はCr、P、Si量あるいはP+Si量が外れ、Al等を含まないため、1100℃でろう付はできるが、スラグが発生し、抗折力が低い。

【0027】

No.(c)はAl量が過剰であるため、ろう拡がり係数が小さく、抗折力も低い。No.(e)はP+Si量が下限を下回るため液相線が高く、1100℃ではろう付できず、抗折力も低い。

No.(f)～(i)はFe、Co、Mo、Vが上限を超えているため、液相線が高く1100℃ではろう付できず、強度向上の効果がなくなっている。

【0028】

また、比較例合金において、BNi-2, 5, 7は従来からあるJIS及びAWS規格に規定されたNi基ろう材合金組成である。BNi-2は1100℃でろう付できるが、硫酸に対する耐食性が著しく悪い。BNi-5は硫酸耐食性は

良好であるが、液相線温度が 1 1 4 0℃と高いため、1 2 0 0℃の高いろう付温度が必要である。B N i - 7 は融点は低い、特に抗折力値が低い。

【0 0 2 9】

なお、本発明の実施例合金は S U S 3 0 4 や 3 1 6 のようなオーステナイト系ステンレス鋼母材ばかりでなく、S U S 4 1 0 や 4 3 0 等のフェライト系、マルテンサイト系ステンレス鋼母材に対しても良好なぬれ性を示す。

【0 0 3 0】

また、ろう付雰囲気は真空のほか、還元性の水素雰囲気中や不活性のアルゴン雰囲気中でも、良好なろう付性を示すことを確認している。

また、本発明の実施例合金は、硫酸のほか硝酸等の各種の酸やアンモニア水、塩水に対しても良好な耐食性を示し、ろう付部品の接合強度も良好な結果が得られることを確認している。

【0 0 3 1】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の N i 基耐熱ろう材は融点が低く、表面に強固な酸化皮膜を形成する各種ステンレス鋼に 1 1 0 0℃程度の温度でろう付することができ、ろう付時にスラグが発生せず、ぬれ性が良好で強度が高く、しかも硫酸等に対する良好な耐食性を発揮する効果を有するもので、各種の熱交換器等への使用に適しており、産業発展に寄与するところ大なる発明である。

【図面の簡単な説明】

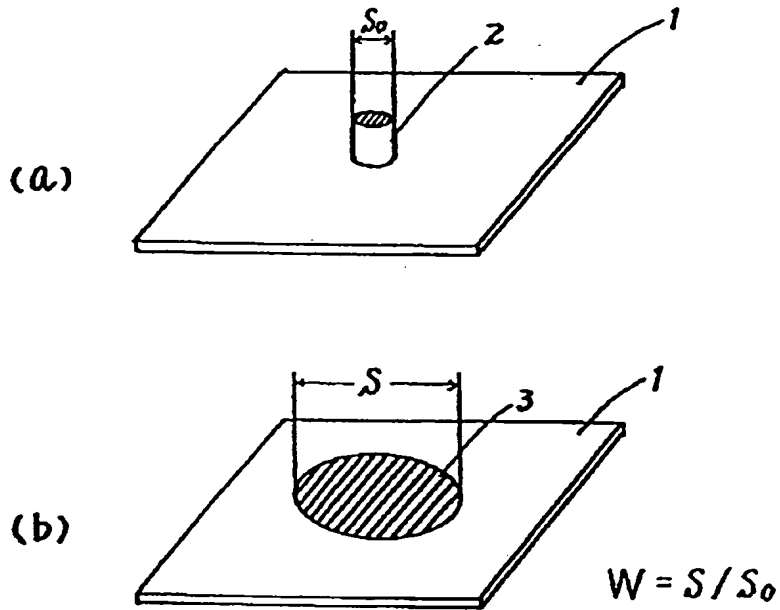
【図 1】 ろう材合金のろう付試験を説明するための模式図である。

【符号の説明】

- S o : ろう材試料の断面積
- S : ろう付後の合金の拡がり面積
- W : ろう拡がり係数 ($S/S o$)
- 1 : 母材 (S U S 3 0 4 ステンレス鋼)
- 2 : ろう付前のろう材試料 ($5 \phi \times$ 約 5 m m)
- 3 : ろう付後の溶けて拡がったろう材合金

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面に強固な酸化皮膜を形成するステンレス鋼などをろう付する際に、できるだけ低い温度(1100℃程度)でろう付でき、ろう付時にスラグが発生せず、ぬれ性が良好で、硫酸等に対する耐食性に優れ、高い強度の得られるNi基耐熱ろう材を提供することを目的とする。

【解決手段】 重量%で、Crを25～35%、Pを4～8%、Siを3～6%で、P+Siの合計が9～11.5%、Al、Ca、Y、ミッシュメタルの1種以上を0.01～0.10%含み、必要に応じてFeを20%以下、Coを20%以下、Moを10%以下、Vを5%以下でその合計が20%以下含み、残部はNiおよび不可避不純物よりなるNi基耐熱ろう材。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000239426]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市下京区松原通室町西入中野之町176番地
氏 名 福田金属箔粉工業株式会社